

**FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP7233311  
**Publication date:** 1995-09-05  
**Inventor:** MOGAMI KENJI; NAKAMURA MASAOKI; KOYAMA HIROSHI; NAKAJIMA TOMOMI; SOMEMIYA AKIYOSHI  
**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- **international:** C08L67/02; C08K5/3477; C08K5/521  
- **europaean:**  
**Application number:** JP19940251926 19941018  
**Priority number(s):** JP19940251926 19941018; JP19930338036 19931228

**Abstract of JP7233311**

**PURPOSE:**To obtain the subject composition useful for electronic/electrical parts, having improved flame retardance free from reduction in mechanical properties, heat resistance, water-vapor resistance, moldability and processability, thermal stability, etc., by blending a thermoplastic polyester with a nitrogen-containing heterocyclic compound and a poly-functional group-containing compound. **CONSTITUTION:**This flame-retardant polyester resin composition is obtained by mixing (A) a thermoplastic polyester (PET, PBT, etc.) with (B) a nitrogen- containing heterocyclic compound of formula I (R<1> to R<3> each is H, amino, an aryl or a 1-3C oxyalkyl) or formula II (R<4> to R<6> are each independently H, amino, an aryl or a 1-3C oxyalkyl) and (C) a compound containing two or more functional groups (a diepoxy compound or a carboxylic acid dianhydride). The blended amount of the component B is 2-50wt.% based on the component A and that of the component C is 0.1-50 pts.wt. based on the component B. (D) 0-50wt.% based on the component A of a phosphorus-based flame-retardant can be added to the composition. A flame-retardant molding having excellent electrical properties, lubricating properties, flexibility, colorability, surface smoothness and dyeability is obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233311

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J Z			
C 0 8 K 5/3477				
5/521	K K D			

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-251926	(71) 出願人	000000941 鯉淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月18日	(72) 発明者	最上 健二 大阪府摂津市烏飼西5-5-31-102
(31) 優先権主張番号	特願平5-338036	(72) 発明者	中村 正明 大阪府摂津市烏飼西5-2-7
(32) 優先日	平5(1993)12月28日	(72) 発明者	小山 央 兵庫県尼崎市東園田町9-41-1
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	中島 智美 大阪府摂津市烏飼西5-2-23
		(72) 発明者	染宮 昭義 兵庫県神戸市垂水区塩屋北町1-9-9
		(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物およびその製法

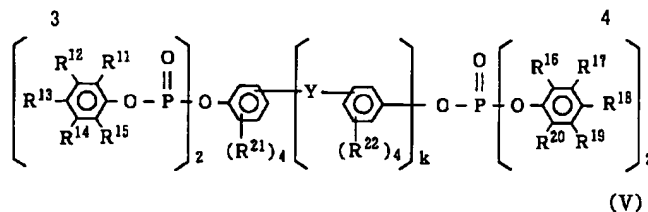
(57) 【要約】

【目的】 すぐれた難燃性を有し、かつ、良好な電気的性質、機械的性質、熱的性質などを有する成形品を与える難燃性ポリエステル樹脂組成物をうる。

【構成】 (A) 熱可塑性ポリエステルに対して、

(B) チッ素原子を含む複素環式化合物2～50重量%、(C) 官能基を2個以上有する化合物を(B)成分に対して0.1～50重量%および(D)リン系難燃剤0～50重量%を含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物および前記組成物を製造する際に、(A)成分と(C)成分とを攪拌混合したのち、残りの成分を混合することを特徴とする前記組成物の製法。

【請求項 11】 前記リン系難燃剤が、一般式 (V) :  
【化 5】



(式中、 $R^{11} \sim R^{22}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基、 $Y$  は直接結合または炭素数 1～3 のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$  もしくは  $-N=N-$  である 2 価の結合基、 $k$  は 0 または 1 を示す) で表わされる縮合リン酸エステルである請求項 1 記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】 (A) 熱可塑性ポリエステル、(B) メラミン・シアヌレート (A) 成分に対して 2～50 重量%、(C) ジエポキシ化合物、カルボン酸 2 無水物、ジイソシアネート化合物およびポリカルボジイミド化合物のうちの少なくとも 1 種を (B) 成分に対して 0.1～50 重量% および (D) 一般式 (V) で表わされる縮合リン酸エステルを (A) 成分に対して 0～50 重量% 含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 13】 (A) 熱可塑性ポリエステル、(B) チッ素原子を含む複素環式化合物を (A) 成分に対して 2～50 重量%、(C) 官能基を 2 個以上有する化合物を (B) 成分に対して 0.1～50 重量% および (D) リン系難燃剤を (A) 成分に対して 0～50 重量% 含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物を製造する際に、(A) 成分と (C) 成分とを攪拌混合したのち、残りの成分を混合することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有する難燃性ポリエステル樹脂組成物およびその製法に関する。さらに詳しくは、優れた難燃性を有し、かつ、良好な電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性とともに良好な機械的性質、耐熱性、耐湿性、成形加工性、熱安定性などを有する成形品を与える難燃性ポリエステル樹脂組成物およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 ポリアルキレンテレフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステルは、その優れた特性から電気および電子機器部品ならびに自動車部品などに広く使用されている。とくに、電気および電子機器部品分野では、火災に対する安全性を確保するため、難燃性を付与して使用される例が多い。

【0003】 熱可塑性ポリエステルに難燃性を付与するには、一般的にハロゲン系難燃剤が使用される。このた

め、混練時および成形時にハロゲン系難燃剤の一部が分解し、遊離のハロゲンガスやハロゲン化合物が生成し、コンパウンド用混練機などのシリンダーや金型の表面などを腐蝕させたり、電気・電子機器部品分野では、金属部品を腐蝕させ、接点不良や導通不良を惹き起こしたりする。さらに、ハロゲン系難燃剤の中には、分解発生するガスにきわめて少量ながら、毒性のあるものが含まれるものもある。

【0004】 従来、このような問題を解決するため、メラミン・シアヌレートなどの複素環式化合物系の難燃剤を熱可塑性ポリエステルに添加して難燃性、さらには電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性などの特性をも改善する方法が知られている (たとえば特開昭 50-105744 号公報、特公昭 60-33850 号公報)。

【0005】 しかし、これらの難燃剤を用いても難燃性能は不十分であり、またこれらの難燃剤は熱可塑性ポリエステルとの相溶性が比較的わるく、高度な難燃性を付与するために多量に添加したばあい、機械的性質、耐熱性、耐湿性、成形加工性などを低下させるなど樹脂本来の特性が損われるという欠点を有する。

【0006】 このような欠点を改良すべく、従来より種々の提案がなされている。たとえば特開昭 54-112958 号公報には、熱可塑性ポリエステルとメラミン・シアヌレートとの組成物にトリアジン骨格を有する化合物のカルボン酸エステルを分散剤として添加することにより、機械的性質を損わずに難燃性を付与する方法が開示されている。

【0007】 しかしながら、より高度な難燃性をうるために添加剤量を増加させると著しい機械的性質の低下を生じるという問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、以上のような熱可塑性ポリエステルに複素環式化合物系の難燃剤を加えてすぐれた難燃性、さらには電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性などの特性をも付与する際に生じる、難燃性が充分でない、機械的性質、耐熱性、耐湿性、成形加工性、熱安定性などが低下するなどの問題を改良するために鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、チッ素原子を含む複素環式化合物と官能基を 2 個以上有する化合物とを併用することによって、熱可塑性ポリエステルに高度な難燃性などの特性を付与することができ、また、多量に前記難燃剤を添加しても機械的性質、耐熱性、耐湿性、成形加工性、熱安

6

【化8】

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^8 \\
 | \\
 \text{N}=\text{C} \\
 | \quad \backslash \\
 \text{C} \quad \text{N}-\text{H} \\
 | \quad // \quad \backslash \\
 \text{R}^7-\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}-\text{R}^9 \\
 | \quad \backslash \quad // \\
 \text{N} \quad \text{N}
 \end{array}
 \quad (\text{III})$$

【0015】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は、水素原子、アミノ基、水酸基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、アニリノ基、モルホリノ基、ヒドラジノ基、ベンジルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリジルメチルアミノ基、テニルアミノ基または炭素数1～3のオキシアルキル基であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項4)、前記チッ素原子を含む複素環式化合物が、メラミン・シアヌレートである請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項5)、前記官能基を2個以上有する化合物における官能基が、エポキシ基、カルボン酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、アジリジニル基(エチレンジイミノ基)およびシアネート基から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項6)、前記官能基を2個以上有する化合物の少なくとも1種がジエポキシ化合物である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項7)、前記熱可塑性ポリエステル線の線径単位の少なくとも80モル%以上がアルキレンテレフタレート単位である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物

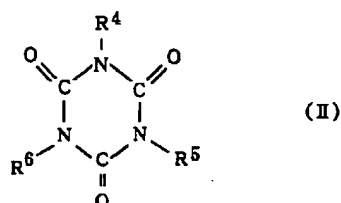
(請求項 8)、前記熱可塑性ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートおよび(または)ポリオキシアルキレン系化合物に由来する単位を 1～30 重量%含むポリエチレンテレフタレート系共重合体からなる請求項 8 記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項 9)、前記ポリオキシアルキレン系化合物に由来する単位が、一般式(Ⅳ)：

$$\begin{array}{c} \text{R}^3 - \text{C} = \text{N} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} - \text{R}^1 \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{C} = \text{N} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \quad (\text{I})$$

【0011】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素原子、アミノ基、アリール基または炭素数1～3のオキシアルキル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項2)、前記チツ素原子を含む複素環式化合物が、一般式(11)：

【0016】  
【化9】

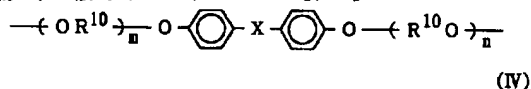
【化7】



【〇〇13】(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は、水素原子、アミノ基、アリール基または炭素数1～3のオキシアルキル基であり、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項3)、前記チッ素原子を含む複素環式化合物が、一般式(III)：

$$\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{R}^{10}\text{O}\right)_n$$

(IV)

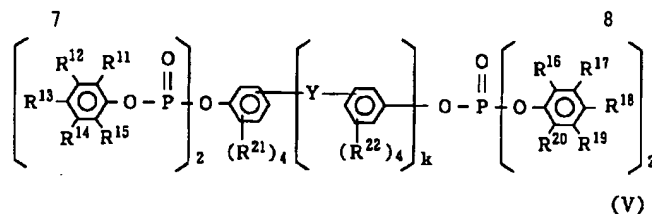


【００１７】（式中、 $R^{10}$ は炭素数２～４の２価の炭化水素基、 $X$ は直接結合または炭素数１～３のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ もしくは $-CO-$ である２価の結合基、 $m$ 、 $n$ は５～２０の整数、 $(m+n)$ 個の $R^{10}$ は同一でなくともよい）で表される単位である

請求項 9 記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物（請求項 10）、前記リン系難燃剤が、一般式（V）：

【0018】

【化 10】

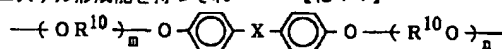


【0019】(式中、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 $Y$ は直接結合または炭素数1～3のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ もしくは $-N=N-$ である2価の結合基、 $k$ は0または1を示す)で表わされる縮合リン酸エステルである請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項11)、(A)熱可塑性ポリエステル、(B)メラミン・シアヌレート(を(A)成分に対して2～50%、(C)ジエポキシ化合物、カルボン酸2無水物、ジソシアネート化合物およびポリカルボジミド化合物のうちの少なくとも1種を(B)成分に対して0.1～50%および(D)一般式(V)で表わされる縮合リン酸エステルを(A)成分に対して0～50%含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物(請求項12)および(A)熱可塑性ポリエステル、(B)チッ素原子を含む複素環式化合物を(A)成分に対して2～50%、(C)官能基を2個以上有する化合物を(B)成分に対して0.1～50%および(D)リン系難燃剤を(A)成分に対して0～50%含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物を製造する際に、(A)成分と(C)成分とを攪拌混合したのち、残りの成分を混合することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物の製法(請求項13)に関する。

【0020】

【実施例】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル

(A)とは、酸成分としてテレフタル酸などの2価の酸またはエステル形成能を持つそれらの誘導体を用い、グリコール成分として炭素数2～10のグリコール、その他の2価のアルコールまたはエステル形成能を持つそれ



(IV)

【0024】(式中、 $R^{10}$ は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ などの炭素数2～4の2価の炭化水素基、 $X$ は直接結合または $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ などの炭素数1～3のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ もしくは $-CO-$ である2価の結合基、 $m$ 、 $n$ は5～20、好ましくは7～15の整数、 $(m+n)$ 個の $R^{10}$ は同じでなくてもよい)で表わされるものがあげられる。

【0025】熱可塑性ポリエステルの固有粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1の混合溶媒中、25℃で測定)は0.4～1.2であるのが好まし

らの誘導体などを用いてえられる飽和ポリエステルをいう。これらのなかでも、加工性、機械的性質、電気的性質、耐熱性などのバランスがよいという点から、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの繰返し単位の少なくとも80モル%以上がアルキレンテレフタレート単位からなるポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレート系共重合体、あるいはポリオキシアルキレン系化合物に由来する単位を1～30%含むポリエチレンテレフタレート系共重合体などが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

【0021】前記ポリオキシアルキレン系化合物の具体例としては、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド・プロピレンオキシドランダムまたはブロックコポリマーなどのポリオキシアルキレン化合物や、ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシドなど)付加物などの変性ポリオキシアルキレン化合物などで、数平均分子量が500～2000のものがあげられる。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレートとの共重合時の熱安定性が良好で、本発明の樹脂組成物を用いてえられる成形品の耐熱性の低下が少ないなどの理由から、ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物がとくに好ましい。

【0022】前記ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物としては、一般式(IV)：

【0023】

【化11】

く、とくに0.6～1.0であるのが好ましい。前記固有粘度が0.4未満では機械的性質が劣る傾向にあり、1.2をこえると成形加工性が低下する傾向が生じる。

【0026】前記チッ素原子を含む複素環式化合物(以下、含チッ素複素環式化合物ともいう)(B)は、熱可塑性ポリエステル(A)を難燃性にし、かつ電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性および染色性を良好にするための成分であり、含チッ素複素五員環式化合物および含チッ素複素六員環式化合物などで代表される化合物である。

【0027】前記含チッ素複素環式化合物(B)には、

9

含チッ素複素環式化合物自体、含チッ素複素環式化合物とそれ以外の化合物との塩、含チッ素複素環式化合物同士の塩、これらの調製時に加えられる潤滑剤、可塑剤などとの混合物などが含まれる。

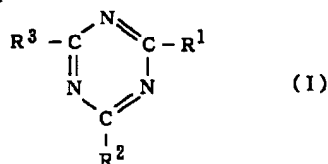
【0028】前記含チッ素複素五員環式化合物の例としては、ピロール類、インドール類、イソインドール類、オキサゾール類、イソオキサゾール類、チアゾール類、イミダゾール類、ピラゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類などおよびそれらの誘導体などがあげられ、含チッ素複素六員環式化合物の例としては、オキサジン類、チアジン類、ピリダジン類、ピリミジン類、ピラジン類、トリアジン類、テトラジン類などおよびそれらの誘導体などがあげられる。

【0029】含チッ素複素環式化合物は単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

【0030】前記含チッ素複素環式化合物の具体的な例としては、たとえばメラミン、グアナミン、ベンゾグアナミン、トリフェニルトリアジン、ジアミノフェニルトリアジンなどが含まれる一般式(1)：

【0031】

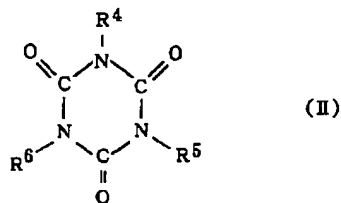
【化 1 2】



【0032】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素原子、アミノ基、アリール基(フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基など)、炭素数1~3のオキシアルキル基( $-CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)CH_2OH$ など)であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物、たとえばシアヌール酸、イソシアヌール酸、トリフェニルシアヌレート、トリスフェニルイソシアヌレートなどが含まれる一般式(II)：

【0033】

【化 1 3】



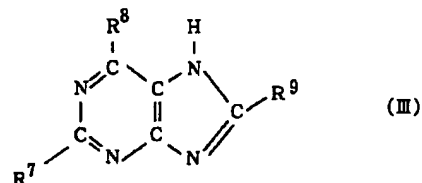
【0034】(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は、水素原子、アミノ基、アリール基(フェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基など)、炭素数1~3のオキシアルキル基( $-CH_2OH$ 、 $-CH_2C$  50

10

H<sub>2</sub>OH、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OHなど)であり、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物、たとえばブリン、ヒポキサンチン、キサンチン、尿酸、アデニン、グアニン、イソグアニンなどが含まれる一般式(II)：

【0035】

【化 1 4】



【0036】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は、水素原子、アミノ基、水酸基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルアミノ基(メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、 $n$ -デシルアミノ基など)、アニリノ基、モルホリノ基、ヒドラジノ基、ベンジルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリジルメチルアミノ基、テニルアミノ基、炭素数1~3のオキシアルキル基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOH}$ など)であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は同一でもまた異なってもよい)で表わされる化合物(一般式(III)の $R^7 \sim R^9$  が水素原子のばあいがプリン、一般式(III)の $R^7$  および $R^8$  が水素原子であり $R^9$  が水酸基のばあいヒポキサンチン、一般式(III)の $R^9$  が水素原子であり $R^7$  および $R^8$  が水酸基のばあいがキサンチン、一般式(III)の $R^7 \sim R^9$  が水酸基のばあい尿酸、一般式(III)の $R^7$  および $R^9$  が水素原子であり $R^8$  がアミノ基のばあいアデニン、一般式(III)の $R^9$  が水素原子、 $R^8$  が水酸基、 $R^7$  がアミノ基のばあいグアニン、一般式(III)の $R^9$  が水素原子、 $R^7$  が水酸基、 $R^8$  がアミノ基のばあいイソグアニンである)、たとえばシトシン、ウラシル、チミンなどのピリミジノール類、ベンゾトリアゾール、フェニルベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、2-フェニルベンゾイミダゾール、2-ピニルベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール類、たとえばメラミン・シアヌレート(メラミンとシアヌール酸および(または)その互変異性体が形成する好ましくは等モル付加物)、尿酸ベンゾグアニンなどの含チヌ素複素環式化合物同士からなる塩などがあげられる。

【００３７】前記含チッ素複素環式化合物とそれ以外の化合物との塩としては、塩基性の複素環式化合物とリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルファミン酸、ケイ酸などの酸との塩があげられ、リン酸、ケイ酸などの酸は２個以上縮合していてもよい。具体的な化合物としては、リン酸メラミン（リン酸とメラミンとがモル比で３／１～１／３のもの）、リン酸グアナミン（リン酸とグアナミンとがモル比で２／１～１／３のもの）、メタリン酸メラミン（メタリン酸とメラミンとが

11

モル比で3/1~1/4のもの)、ニトリロトリス(メチレン)ホスホン酸メラミン(ニトリロトリス(メチレン)ホスホン酸とメラミンとがモル比で3/1~1/6のもの)などがあげられる。

【0038】前記含チッ素複素環式化合物(B)は、それ自体の熱安定性が良好であること、添加する熱可塑性樹脂の成形加工性、物性を低下させないことなどの理由から、好ましくは熱可塑性樹脂の加工温度で固体であり、かつその粒径が好ましくは0.01~100 $\mu$ m、さらに好ましくは0.5~10 $\mu$ mの微粉末であること

【0039】このような含チッ素複素環式化合物(B)の好ましい具体例としては、たとえばメラミン、シアヌール酸、メラミン・シアヌレート、グアニン、グアニン、プリンなどであって、熱可塑性樹脂の加工温度で固体であり、かつ平均粒径が0.01~100 $\mu$ m、さらには0.5~10 $\mu$ mの微粉末のものなどがあげられる。なかでも、それ自体の熱安定性が良好なメラミン・シアヌレートが好ましい。

【0040】なお、含チッ素複素環式化合物の塩(たとえばメラミン・シアヌレート、リン酸メラミンなど)を合成するには、塩基性化合物の溶液と酸性化合物の溶液とを混合して塩を形成させる、または、一方の溶液に他方を加えて溶解させながら塩を形成させるなどしてから析出した塩を分別する、溶媒を除去するなどすればよい。

【0041】前記塩基性化合物と酸性化合物との混合比としてはとくに限定はないが、熱可塑性樹脂の熱安定性を損わないためには等モルに近い方がよく、とくに1:1になることが好ましい。

【0042】また、用いる溶剤は水が好ましいが、水と混和する溶剤、たとえば低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどを用いてもよい。

【0043】反応温度は任意であるが、溶液になりにくいばあいなどには、好ましくは40~100℃程度に加熱してもよい。

【0044】本発明でいう官能基を2個以上有する化合物(以下、官能基含有化合物ともいう)(C)は、含チッ素複素環式化合物(B)によって難燃性で、かつ電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性を付与された熱可塑性ポリエステルの機械的性質、耐熱性、耐湿性などをあまり低下させないために使用するものである。

【0045】前記官能基含有化合物(C)は、含チッ素複素環式化合物(B)と熱可塑性ポリエステル(A)との親和性、相溶性を改善し、その結果、熱可塑性ポリエステル(A)中での含チッ素複素環式化合物(B)の分散性および密着性を改善しているものと考えられる。

【0046】前記官能基含有化合物(C)における官能

12

基としては、エポキシ基、カルボン酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、アジリジニル基、シアネート基が好ましく、含チッ素複素環式化合物(B)と熱可塑性ポリエステル(A)との結合性の観点からとくに好ましいものとしてはエポキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基があげられる。これらの基は、分子内に1種含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。

【0047】前記官能基の数としては、前述のごとく2個以上であることが含チッ素複素環式化合物(B)と熱可塑性ポリエステル(A)との結合性の点から必要であるが、2~3個であるのがさらに好ましい。

【0048】前記官能基含有化合物(C)の分子量などについてはとくに限定はないが、成形加工中での揮発性と含チッ素複素環式化合物(B)および熱可塑性ポリエステル(A)の結合性の点から、分子量が100~1000程度のものが好ましく、また、作業性の点から、常温での粘度が1000ポイズ以下の液体または常温で粉末のものが好ましい。

【0049】このような化合物の具体例をあげると、エポキシ基を有する化合物としては、たとえばビスフェノールA型、ビスフェニル型、フェノールノボラック型、ポリグリシジルアミン型などのエポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジル化合物など、酸無水物基を有する化合物としては、たとえば無水ピロメリット酸、無水メリット酸などの酸無水物基を2個以上有する化合物など、イソシアネート基を有する化合物としては、たとえばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物など、オキサゾリン基を有する化合物としては、たとえば2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)などのビスオキサゾン化合物など、カルボジイミド基を有する化合物としては、たとえばフェニレンジイソシアネートやトルレンジイソシアネートなどから誘導されるカルボジイミド化合物など、アルデヒド基を有する化合物としては、たとえば1,4-ジアルデヒドベンゼンなどのジアルデヒド化合物など、カルボキシル基を有する化合物としてはテレフタル酸、ジフェン酸などのジカルボン酸化合物など、アジリジニル基を有する化合物としては、たとえばトリスアジリジニルホスフィンオキシド、トリメチロールプロパントリ- $\beta$ -アジリジニルプロピオネートなどのアジリジニル基を2個以上有する化合物などがあげられる。

【0050】これら官能基含有化合物(C)の前記含チッ素複素環式化合物(B)に対する使用量は、含チッ素複素環式化合物(B)の種類などによっても異なるが、含チッ素複素環式化合物(B)に対して0.1~50

50



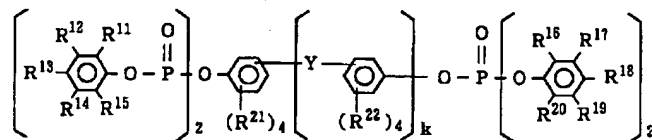
13

%, 好ましくは0.5~30%である。0.1%未満では本発明の効果がえられにくくなる。また、50%をこえると作業性、難燃性ポリエステル樹脂組成物の成形加工性が著しく低下する。

【0051】本発明全体の効果を好適に発現させる観点から判断すると、含チッ素複素環式化合物(B)と官能基含有化合物(C)との組み合わせとしては、メラミン・シアヌレートとジエポキシ化合物との組み合わせ、メラミン・シアヌレートとカルボン酸2無水物との組み合わせ、メラミン・シアヌレートとビスオキサソリン化合物との組み合わせ、メラミン・シアヌレートとポリカルボジミドとの組み合わせ、メラミン・シアヌレートとジソシアネート化合物との組み合わせなどが好ましい。

【0052】本発明においては、さらにすぐれた難燃性を付与し、かつ機械的性質、耐熱性、耐湿性などの良好な成形品をうるために、あるいは所望の難燃性を有するばあいにはそれを維持しながら、難燃剤を使用することによる難燃性以外の機械的性質、耐熱性、耐湿性などの低下を少なくするために、含チッ素複素環式化合物

(B)とともにリン系難燃剤(D)を併用してもよい。また、含チッ素複素環式化合物(B)および官能基含有化合物(C)とリン系難燃剤(D)とを併用したばあいには、とくにハロゲン系難燃剤を使用せずに、高度な難燃性を付与することができ、かつ、機械的性質などをもあまり低下させずにすませることができるという効果が



(V)

【0057】(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は、それぞれ独立して水素原子または-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの炭素数1~4のアルキル基；Yは直接結合または-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの炭素数1~3のアルキレン基、-S-、-SO<sub>2</sub>、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基；kは0または1の整数を示す)で表わされる縮合リン酸エステルが好ましい。

えられる。

【0053】前記リン系難燃剤(D)としては、分子中にリン原子を含み、熱可塑性ポリエステルの成形加工中に分解したり揮散したりしないものであればとくに制限はなく、たとえば炭素数1~12、好ましくは1~8の直鎖または分岐した脂肪族基、芳香族基、脂環式基を有するアルコールまたはフェノールのホスフェート化合物、ホスホネート化合物などの有機リン系化合物、含チッ素有機リン系化合物、無機リン系化合物などがあげられる。

【0054】前記リン系難燃剤(D)の具体例としては、たとえばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェートなどのモノリン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、赤リン、リン酸グアニジン、ジアルキルヒドロキシメチルホスホネート、たとえば後述する一般式(V)で表わされるような縮合リン酸エステルなどがあげられる。

【0055】前記リン系難燃剤のなかでも、成形加工時にそれ自体が低揮発性でかつ熱安定性が良好で、しかも熱可塑性ポリエステル(A)の熱安定性、物性を損にくいなどの理由から、一般式(V)：

【0056】

【化15】

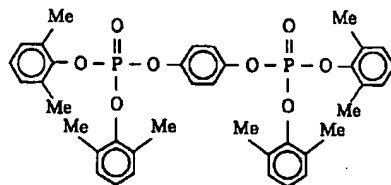
【0058】前記一般式(V)中、R<sup>11</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>およびR<sup>20</sup>が結合している位置が炭素数1~4のアルキル基で封鎖されているばあいには、さらに熱安定性にすぐれるためとくに好ましい。また、分子量が大きくなるためさらに低揮発性にすることができるという点からも好ましい。

【0059】前記縮合リン酸エステルの具体例としては、たとえば式(VI)：

【0060】

【化16】

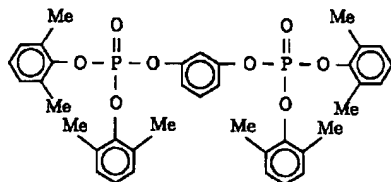
15



(VI)

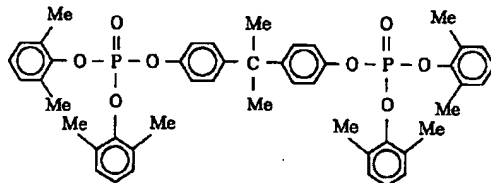
16

で示される化合物、式 (VII) :



(VII)

で示される化合物 (以下、RBXPという)、式 (VIII) :



(VIII)

で示される化合物、

【0061】ハイドロキノンビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート(以下、BBCPという)、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェートなどがあげられる。これらのうちでは、式(VI)~(VIII)で示される化合物およびBBCPがとくに低揮発性で熱安定性にすぐれ、前記含チッ素複素環式化合物(B)と併用したばあい、それぞれの難燃剤単独で所望の難燃性を付与しようとしたばあいに生ずる欠点である機械的性質、耐熱性、耐湿性などの低下を小さくすることができ、熱可塑性ポリエステル(A)にすぐれた難燃性を付与し、かつ、それぞれの難燃剤の添加剤量を少なくすることができるため機械的性質、熱変形温度などの耐熱性などの良好な成形品をうるることができるなどの点からとくに好ましい。

【0062】なお、含チッ素複素環式化合物(B)および官能基含有化合物(C)のみで充分な難燃性をえようとしたばあい、官能基含有化合物(C)を使用しないばあいと比較してはるかにすぐれた機械的性質などをうるることができるが、さらにリン系難燃剤(D)と併用するのが好ましい。

【0063】含チッ素複素環式化合物(B)の熱可塑性

ポリエステル(A)に対する添加量は、難燃性の付与レベル、含チッ素複素環式化合物(B)の種類(含チッ素複素環式化合物(B)中のチッ素原子含有量)、平均粒径などによって異なるが、熱可塑性ポリエステル(A)に対して2~50%であり、好ましくは5~40%、より好ましくは10~30%である。2%未満では難燃性改良レベルが不充分であり、50%をこえると機械的性質など熱可塑性ポリエステル(A)本来の特性が低下する。

【0064】前記リン系難燃剤(D)の熱可塑性ポリエステル(A)に対する添加量は、難燃性の付与レベル、リン系難燃剤(D)中のリン原子含有量などによって異なるが、熱可塑性ポリエステル(A)に対して0~50%であり、好ましくは2~30%、より好ましくは5~20%である。リン系難燃剤(D)の添加量が2%より少ないばあいには、含チッ素複素環式化合物(B)と併用することによって生じる効果、すなわち、高度な難燃性および成形加工性、熱安定性の向上などの効果が現れづらくなる傾向にあり、50%よりも多いばあいには、機械的性質、耐熱性が著しく低下する。

【0065】前記リン系難燃剤(D)と含チッ素複素環式化合物(B)および官能基含有化合物(C)との併用

17

割合は、熱可塑性ポリエステル（Ａ）の種類、熱可塑性ポリエステル（Ａ）に付与する難燃性などの特性の種類、該特性の付与レベル、リン系難燃剤（Ｄ）中のリン原子の含有量などによっても異なるが、含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）１００部に対して、リン系難燃剤（Ｄ）が好ましくは５～６００部、さらに好ましくは２０～２００部である。リン系難燃剤（Ｄ）の含有量が前記範囲よりも少ないばあいには、リン系難燃剤（Ｄ）を含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）と併用するばあいの効果である高度な難燃性と成形加工性、熱安定性の向上などの効果が充分えられにくくなる傾向にあり、前記範囲よりも多いばあいには、機械的性質、耐熱性が低下する傾向がある。

【００６６】含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）とリン系難燃剤（Ｄ）とを併用する方法としては、たとえば含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）とリン系難燃剤（Ｄ）とをあらかじめ混合したものを熱可塑性ポリエステル

（Ａ）に混合する方法、含チッ素複素環式化合物（Ｂ）、官能基含有化合物（Ｃ）、リン系難燃剤（Ｄ）および熱可塑性ポリエステル（Ａ）を一括混合するなどの方法があり、リン系難燃剤（Ｄ）が常温で液体のばあいには、均一混合しやすいという理由から、前者の方法が好ましい。

【００６７】含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）とリン系難燃剤（Ｄ）とを併用するばあいの熱可塑性ポリエステル（Ａ）に対する難燃剤の合計添加量は、含チッ素複素環式化合物（Ｂ）などの種類、熱可塑性ポリエステル（Ａ）の種類、難燃性など熱可塑性ポリエステル（Ａ）に付与する特性の種類や該特性の付与レベルなどによって異なるが、含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）とリン系難燃剤（Ｄ）との合計添加量が熱可塑性ポリエステル（Ａ）に対して好ましくは７～７０％、より好ましくは１５～５０％である。なお、この量は、同様の難燃効果をうるのに必要な含チッ素複素環式化合物（Ｂ）のみの添加量やリン系難燃剤（Ｄ）のみの添加量と同等あるいは少ない量である。含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）とリン系難燃剤（Ｄ）の合計添加量の好ましい値が前記範囲未満では難燃性などの特性が好ましいレベルまで充分改良されなくなる傾向が生じ、前記範囲をこえると、これらを併用するばあいの効果である、良好な難燃性を実現しながら機械的性質などの熱可塑性樹脂本来の特性をあまり低下させないという効果が充分えられなくなる傾向にある。

【００６８】以上において熱可塑性ポリエステル（Ａ）、含チッ素複素環式化合物（Ｂ）、官能基含有化合物（Ｃ）およびリン系難燃剤（Ｄ）について説明してきたが、本発明全体の効果を好適に発現させる観点から

18

総合的に判断すると、熱可塑性ポリエステル（Ａ）と含チッ素複素環式化合物（Ｂ）および官能基含有化合物（Ｃ）との組み合わせとしては、ポリエチレンテレフタレートとメラミン・シアヌレートおよびエポキシ樹脂との組み合わせ、ポリエチレンテレフタレートとメラミン・シアヌレートおよび酸無水物を有する化合物との組み合わせ、ポリオキシアルキレン系化合物（とくにビスフェノール変性ポリオキシアルキレン）に由来する単位１～３０％を含むポリエチレンテレフタレート系共重合体とメラミン・シアヌレートおよびエポキシ樹脂との組み合わせ、ポリオキシアルキレン系化合物（とくにビスフェノール変性ポリオキシアルキレン）に由来する単位１～３０％を含むポリエチレンテレフタレート系共重合体とメラミン・シアヌレートおよび酸無水物を有する化合物との組み合わせ、ポリブチレンテレフタレートとメラミン・シアヌレートおよびエポキシ樹脂との組み合わせ、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとの７０／３０（重量比）ブレンド物とメラミン・シアヌレートおよびエポキシ樹脂との組み合わせなどが好ましい。

【００６９】リン系難燃剤（Ｄ）を併用するばあいには前記の各種の組み合わせにさらに、前記縮合リン酸エステル（とくに一般式（Ⅴ）で示される化合物）を併用した組み合わせ、前記ホスフェート化合物（たとえばトリフェニルホスフェートなどのモノリン酸トリエステルなど）を併用した組み合わせ、前記ホスホネート化合物を併用した組み合わせ、赤リンを併用した組み合わせなどが好ましい。

【００７０】本発明の組成物には、必要に応じてさらに他の難燃剤、とくにＭｇ系化合物、Ｚｎ系化合物、Ｓｎ系化合物などを含有する無機系難燃剤、難燃補助剤、強化剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、充填材、潤滑剤、可塑剤、他のポリマーなど各種無機系ないし有機系化合物を本発明の目的を損わない程度に配合することができる。

【００７１】本発明の難燃性樹脂組成物は種々の方法で混合して製造することができる。たとえば、通常の攪拌混合機に各成分、添加剤を入れて攪拌混合し、さらに押出機で熔融混練する方法などである。この各成分を攪拌混合する方法としては、作業の簡便性ならびに含チッ素複素環式化合物（Ｂ）と官能基含有化合物（Ｃ）との結合性を損いにくいという理由から、熱可塑性ポリエステル（Ａ）と官能基含有化合物（Ｃ）とを攪拌混合したのち、残りの成分を混合することが好ましい。なお、リン系難燃剤（Ｄ）が液体のばあいには押出機の途中から添加するのが好ましい。

【００７２】また、まず官能基含有化合物（Ｃ）で含チッ素複素環式化合物（Ｂ）の表面処理を行なったのち、熱可塑性ポリエステル（Ａ）およびリン系難燃剤（Ｄ）と混合してもよい。含チッ素複素環式化合物（Ｂ）を

19

らかじめ官能基含有化合物 (C) で表面処理すると、官能基含有化合物 (C) の使用による含チッ素複素環式化合物 (B) と熱可塑性ポリエステル (A) との親和性および相溶性を改善し、熱可塑性ポリエステル (A) 中での含チッ素複素環式化合物 (B) の分散性および密着性の改善効果に対する信頼性が向上する。

【0073】なお、官能基含有化合物 (C) で含チッ素複素環式化合物 (B) の表面処理を行なったものの使用量としては、通常、熱可塑性ポリエステル (A) に対して2~50%、さらには5~40%、とくには10~30%が採用される。

【0074】前記表面処理の方法は、含チッ素複素環式化合物 (B)、官能基含有化合物 (C) を使用する限りはとくに限定はなく、通常の無機充填剤などの表面処理で行なわれる方法などを用いることができる。たとえば、高速攪拌式ミキサー、フラッシュミキサー、エアブレンダー、リボンブレンダー、ダブルコーンミキサー、V字型ミキサー、パグミキサー、ロータリーミキサーなどの混合機に含チッ素複素環式化合物 (B) と官能基含有化合物 (C) またはその溶媒希釈液とを入れ、5~20分間混合したのち、必要に応じて乾燥することによって官能基含有化合物 (C) で表面処理された含チッ素複素環式化合物 (B) がえられる。また、含チッ素複素環式化合物 (B) を溶媒に分散させてスラリー状にし、これを攪拌しながら官能基含有化合物 (C) を加え、前記混合機にて攪拌後、分別し、乾燥することによっても、さらに、たとえば高温状態にある含チッ素複素環式化合物 (B) に官能基含有化合物 (C) の溶媒希釈液をスプレーにより添加することによってもうることができる。

【0075】前記方法のなかでも、作業の簡便性ならびに含チッ素複素環式化合物 (B) と官能基含有化合物 (C) との結合性を損いにくいという理由から、高速攪拌式ミキサーに含チッ素複素環式化合物 (B) と官能基含有化合物 (C) とを入れて混合するという方法が好ましい。

【0076】このようにしてえられる官能基含有化合物 (C) で表面処理された含チッ素複素環式化合物 (B) は、平均粒径が0.01~100 $\mu$ m、好ましくは0.5~10 $\mu$ mの微粉末状のものである。

【0077】本発明の組成物は各種の成形法により種々の形態、たとえば各種成形品、シート、パイプ、ボトルなどに成形することができる。しかも、ノンハロゲン系であるにもかかわらずすぐれた難燃性を有し、かつ他の特性とのバランスが良好であるため、家電、OA機器などの電子・電気部品などの射出成形品などに好適に使用される。とくに、すぐれた絶縁破壊強度、耐アーク性、耐トラッキング性などの電気特性を活かした用途として、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセン

20

ト、コイルボビン、コネクタターミナル、リレーターミナル、ヒューズケースなどに好適に使用される。

【0078】つぎに実施例をあげて本発明の組成物および製法を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0079】実施例1~7

固有粘度 (フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1である混合溶媒中、25℃で測定、以下同様) が0.65で充分に乾燥したポリエチレテレフタレート (PET) に対して官能基含有化合物 (C) としてビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート828) を表1に示す量 (含チッ素複素環式化合物 (B) に対する量ではない) 配合し、リボンブレンダーで3分間攪拌混合し、ついで含チッ素複素環式化合物 (B) としてメラミン・シアヌレート (平均粒径1 $\mu$ m、分子量255、チッ素含量49.4%、分解温度450℃) を表1に示す量、タルク1%、酸化防止剤 (テトラキス・メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロキシナメート・メタン) 0.5%を加えて3分間攪拌混合した。さらに、ガラス繊維 (繊維長3mm、直径11 $\mu$ m、アミノシラン処理) 30%を加えて、ペント式45mm $\phi$ 押出機により280℃で溶融混練し、ペレット化した。このペレットを140℃で4時間乾燥後、射出成形機 (型締め圧50トン) を用い、シリンダー温度280℃、金型温度100℃で試験片を成形した。

【0080】えられた試験片を用いて難燃性 (UL-94規格、1/16"厚さ)、引張強度 (ASTM D-638)、アイゾット値 (ASTM D-256、ノッチ付)、HDT (ASTM D-648、18.6kg/cm<sup>2</sup>荷重)、耐湿性 (90℃、相対湿度100%で72時間処理後の引張強度保持率) を測定した。結果を表1に示す。

【0081】なお、難燃性評価結果のnot-VはUL-94規格不適合であることを示す。

【0082】実施例8

実施例2において、官能基含有化合物 (C) として酸無水物 (無水ピロメリット酸) 0.5%、リン系難燃剤 (D) としてRBXP 10%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0083】実施例9

実施例2において、官能基含有化合物 (C) としてトリレンジソシアネート (日本ポリウレタン (株) 製、コロネート) 0.5%、リン系難燃剤 (D) としてトリクレジルホスフェート (大八化学工業 (株) 製、TCP) 8%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0084】実施例10

実施例2において、官能基含有化合物 (C) としてポリカルボジイミド (平泉洋行 (株) 製、スタバクゾールP

21

CD) 0.5%、リン系難燃剤(D)として赤リン(燐化学工業(株)製、ノーバレッド120) 0.3%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0085】実施例11**

実施例2において、官能基含有化合物(C)としてテレフタル酸ジグリシジル(ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-711) 0.5%、リン系難燃剤(D)としてBBCP 25%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0086】実施例12**

実施例2において、熱可塑性ポリエステル(A)としてPET/ビスフェノールAエチレンオキシド付加物(分子量1000、ビスフェノールAのエチレンオキシド単位に対するモル比は0.06) 30%ブロック共重合PET(共重合体(1))混合物(重量比85/15)を、リン系難燃剤(D)としてBBCP 10%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0087】実施例13**

実施例2において、熱可塑性ポリエステル(A)としてビスフェノールAエチレンオキシド付加物(分子量1000、ビスフェノールAのエチレンオキシド単位に対するモル比は0.06) 10%ブロック共重合PET(共重

22

合体(2))、官能基含有化合物(C)としてビスオキサゾリン(2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)) 0.5%、リン系難燃剤(D)としてRBP 10%を使用した以外は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0088】比較例1**

実施例1において、含チツ素複素環式化合物(B)および官能基含有化合物(C)を使用しなかった以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**10 【0089】比較例2**

実施例5において、官能基含有化合物(C)を使用しなかった以外は実施例5と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0090】比較例3**

実施例5において、含チツ素複素環式化合物(B)を使用しなかった以外は実施例5と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0091】比較例4**

実施例13において、官能基含有化合物(C)を使用しなかった以外は実施例13と同様にして評価した。結果を表1に示す。

**【0092】****【表1】**

表 1

実施例 番 号	組 成				評 価 結 果				
	熱可塑 性樹脂 (A)	含チッ素複素 環式化合物 (B)	官能基含 有化合物 (C)	リン系 難燃剤 (D)	UL-94	引張強度 <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾ ット値 (kg· cm/cm)	HDT (°C)	耐湿性
1	PET	メラミン・シアヌレート 5%	エポキシ樹脂 2.5%	-	V-2	1588	8.8	212	92
2	PET	メラミン・シアヌレート 10%	エポキシ樹脂 0.05%	-	V-2	1401	7.1	211	81
3	PET	メラミン・シアヌレート 10%	エポキシ樹脂 0.5%	-	V-2	1535	8.2	216	87
4	PET	メラミン・シアヌレート 10%	エポキシ樹脂 1.5%	-	V-2	1585	8.7	213	90
5	PET	メラミン・シアヌレート 20%	エポキシ樹脂 1%	-	V-1	1528	8.0	214	85
6	PET	メラミン・シアヌレート 30%	エポキシ樹脂 1.5%	-	V-0	1314	7.3	211	82
7	PET	メラミン・シアヌレート 45%	エポキシ樹脂 2.5%	-	V-0	1308	7.1	203	84
8	PET	メラミン・シアヌレート 10%	酸無水物 0.5%	RBXP 10%	V-0	1486	8.1	218	83
9	PET	メラミン・シアヌレート 10%	ジイソシアネート 0.5%	TCP 8%	V-0	1355	7.9	210	80
10	PET	メラミン・シアヌレート 10%	ポリカルボキシド 0.5%	赤リン 0.3%	V-1	1524	8.0	212	88
11	PET	メラミン・シアヌレート 10%	テレフタル酸ジ シソル 0.5%	BBCP 25%	V-0	1214	7.1	221	81
12	PET/ 共重合体 (1)	メラミン・シアヌレート 10%	エポキシ樹脂 0.5%	BBCP 10%	V-0	1387	8.5	226	80
13	共重合体 (2)	メラミン・シアヌレート 10%	ビスホキサリ 0.5%	RBXP 10%	V-0	1314	7.6	212	78
比較例 1	PET	-	-	-	not-V	1592	8.5	222	87
2	PET	メラミン・シアヌレート 20%	-	-	not-V	738	4.5	184	55
3	PET	-	エポキシ樹脂 1%	-	not-V	1590	8.6	219	90
4	共重合体 (2)	メラミン・シアヌレート 10%	-	RBXP 10%	V-1	933	6.5	193	65

## 【0093】実施例14

固有粘度が0.85で十分に乾燥したポリブチレンテレフタレート（PBT）に対して官能基含有化合物（C）としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エポコート828）1.0%を加え、リボンブレンダーで3分間攪拌混合し、ついで含チッ素複素環式化合物（B）としてメラミン・シアヌレート（平均粒径1μm）20%、酸化防止剤（テトラキス・

メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート・メタン）0.5%を加えてさらに3分間攪拌混合した。この混合物をベント式30mmφ押出機で250℃にて熔融混練し、ペレット化した。このペレットを140℃にて4時間乾燥後、射出成形機（型締め圧50トン）を用い、シリンダー温度250℃、金型温度80℃で、試験片を成形した。

【0094】えられた試験片を用いて、難燃性（LO

25

I: ASTM D2863)、引張強度 (ASTM D-638)、アイゾット値 (ASTM D-256、ノッチ付) を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0095】実施例15

実施例14において、熱可塑性ポリエステル (A) として PBT/PET (重量比70/30) 混合物を、含チッ素複素環式化合物 (B) としてメラミン・シアヌレート 10%、官能基含有化合物 (C) として酸無水物 (無水ピロメリット酸) を 0.5%、リン系難燃剤 (D) として RBXP を 10% 使用した以外は実施例14と同様にして評価した。結果を表2に示す。

表 2

実施例番号	組 成				評 価 結 果		
	熱可塑性ポリエステル (A)	含チッ素複素環式化合物 (B)	官能基含有化合物 (C)	リン系難燃剤 (D)	LOI (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット値 (kg·cm/cm)
14	PBT	メラミン・シアヌレート 20%	エポキシ樹脂 1.0%	-	25.7	538	6.7
15	PBT/PET	メラミン・シアヌレート 10%	酸無水物 0.5%	RBXP 10%	29.5	554	7.1
比較例5	PBT	-	-	-	19.6	580	7.0
6	PBT	メラミン・シアヌレート 20%	-	-	24.8	310	2.1

#### 【0099】実施例16

実施例1において、メラミン・シアヌレートの使用量を15%に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の使用量を1.5%にした以外は実施例1と同様にし、評価項目として絶縁破壊強度 (ASTM D-149、試験片厚さ2mm)、耐アーク性 (ASTM D-495)、耐トラッキング性 (IEC-112) を追加して評価した。結果を表3に示す。

#### 【0100】実施例17

実施例16において、さらにリン系難燃剤 (D) として RBXP 10% を添加した以外は実施例16と同様にして評価した。結果を表3に示す。

#### 【0101】比較例7

実施例16において、メラミン・シアヌレートおよびビ

表 3

実施例番号	樹脂の種類	UL-94	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット値 (kg·cm/cm)	HDT (°C)	絶縁破壊強度 (KV/mm)	耐アーク性 (sec)	耐トラッキング性 (V)
16	PET/メラミン・シアヌレート 15% / エポキシ樹脂 1.5%	V-1	1545	8.3	213	28	188	470
17	PET/メラミン・シアヌレート 15% / エポキシ樹脂 1.5% / RBXP 10%	V-0	1424	7.7	227	27	185	450
比較例7	PET/臭素化ポリスチレン 10% / Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	V-0	1504	9.2	226	22	75	175
8	メラミン・フェノール樹脂	V-0	550	3.4	184	9	184	650以上

26

#### 【0096】比較例5

実施例14において、含チッ素複素環式化合物 (B) および官能基含有化合物 (C) を使用しなかった以外は実施例14と同様にして評価した。結果を表2に示す。

#### 【0097】比較例6

実施例14において、官能基含有化合物 (C) を使用しなかった以外は実施例14と同様にして評価した。結果を表2に示す。

#### 【0098】

#### 【表2】

スフェノールA型エポキシ樹脂の代わりに臭素化ポリスチレン (FERRO (株)、PYRO-CHEK68PB) 10% および三酸化アンチモン (日本精鉱 (株)、パトックスーH) 3% を使用した以外は実施例16と同様にして評価した。結果を表3に示す。

#### 【0102】比較例8

メラミン・フェノール樹脂粉末 (松下電工 (株)、ナショナルライトメラミン) を金型温度160°C、成形圧力150kg/cm<sup>2</sup>、硬化時間80秒で圧縮成形して試験片を作製し、実施例16と同様にして評価した。結果を表3に示す。

#### 【0103】

#### 【表3】

27

## 【0104】製造例1

メラミン・シアヌレート（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、分子量255、窒素含量49.4%、分解温度 $450^{\circ}\text{C}$ ）3000gおよびこれに対してエポコート828（油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）2%を加え、カワタ（株）製の「スーパーミキサー」で5分間高速攪拌混合し、白色粉末状の官能基含有化合物（C）で表面処理した含窒素複素環式化合物（以下、難燃剤（BC）という）をえた。

## 【0105】製造例2

メラミン・シアヌレートをリン酸メラミン（三和ケミカル（株）製の「MPP-A」、平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）に、エポコート828の2%を酸無水物（無水ピロメリット酸）2%に変更したほかは製造例1と同様にして処理を行ない、白色粉末状の難燃剤（BC）をえた。

## 【0106】製造例3

メラミン・シアヌレートをリン酸メラミン（三和ケミカル（株）製の「MPP-A」、平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）に、また、エポコート828の2%を2,2'-（1,3-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）2%に変更したほかは製造例1と同様にして白色粉末状の難燃剤（BC）をえた。

## 【0107】製造例4

エポコート828の2%を5%にかえたほかは製造例1と同様にして白色粉末状の難燃剤（BC）をえた。えられた難燃剤（BC）に等重量の縮合リン酸エステル（式（VI）で表される化合物、リン含有率9%、酸価0.2、融点 $169^{\circ}\text{C}$ 、白色粉末状）を添加して同様に攪拌混合し、難燃剤（BC）とリン系難燃剤（D）からなる混合難燃剤をえた。

## 【0108】製造例5

エポコート828の2%を酸無水物（無水ピロメリット酸）2%にかえたほかは製造例1と同様にして白色粉末状の難燃剤（BC）をえた。

## 【0109】製造例6

メラミン・シアヌレートをシアヌール酸（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）に、エポコート828を酸無水物（無水ピロメリット酸）2%にかえたほかは製造例1と同様にしての難燃剤（BC）をえた。

## 【0110】製造例7

メラミン・シアヌレートをリン酸メラミン（製造例2で用いたものと同じ）に、エポコート828の2%を2,2'-（1,3-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）2%にかえたほかは製造例1と同様にして難燃剤（BC）をえた。

## 【0111】製造例8

メラミン・シアヌレートをメラミン（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）にかえたほかは製造例1と同様にして白色粉末状の難燃剤（BC）をえた。

## 【0112】比較製造例1

28

官能基含有化合物（C）で処理したメラミン・シアヌレートにかえて、官能基含有化合物（C）で処理していないメラミン・シアヌレートを、これに等重量の縮合リン酸エステル（式（VI）の化合物、リン含有率9%、酸価0.2、融点 $169^{\circ}\text{C}$ 、白色粉末状）を添加し、製造例4と同様にしてメラミン・シアヌレートとリン系難燃剤とからなる混合難燃剤をえた。

## 【0113】実施例18~20

固有粘度が0.65で充分に乾燥したポリエチレンテレフタレート（PET）に、製造例1でえられた難燃剤（BC）をそれぞれ10%（実施例18）、20%（実施例19）、30%（実施例20）添加したものに、さらにガラス繊維（日本電気硝子（株）製、ECS-03T-195H）30%、タルク1%、酸化防止剤（テトラキス・メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロキシナメート・メタン）0.5%をベント式 $45\text{mm}\phi$ 押出機で $280^{\circ}\text{C}$ にて熔融混練し、ペレット化した。えられたペレットを $140^{\circ}\text{C}$ にて4時間乾燥後、射出成形機（型締め圧50トン）を用い、シリンダー温度 $280^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で試験片を作製した。

【0114】えられた試験片を用いて、難燃性（UL-94規格、 $1/16''$ 厚さ）、引張強度（ASTM D-638）、アイゾット値（ASTM D-256、ノッチ付）、HDT（ASTM D-648、 $18.6\text{kg/cm}^2$ 荷重）、耐湿性（ $90^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度100%で72時間処理後の引張強度保持率）を測定した。結果を表4に示す。

## 【0115】実施例21

製造例2でえられた難燃剤（BC）を20%添加したほかは実施例18と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表4に示す。

## 【0116】実施例22

製造例3でえられた難燃剤（BC）をPET系共重合体（テレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキシド付加物（分子量1000、ビスフェノールAのエチレンオキシド単位に対するモル比は0.06）からなるポリエステルが10%共重合したブロック共重合体）に20%添加したほかは実施例18と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表4に示す。

## 【0117】実施例23

製造例4でえられた混合難燃剤をPET系共重合体（実施例22で用いたものと同じもの）に20%添加したほかは実施例18と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表4に示す。

## 【0118】比較例9

実施例18で用いた製造例1の難燃剤（BC）を用いなかったほかは実施例18と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表4に示す。

## 【0119】比較例10

50



29

官能基含有化合物 (C) で処理したメラミン・シアヌレート (製造例 1) にかえて、官能基含有化合物 (C) で処理していないメラミン・シアヌレートを PET に 20 % 添加したほかは実施例 18 と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表 4 に示す。

【0120】比較例 11

表

4

実施例 番 号	組 成					評 価 結 果				
	熱可塑性ポ リエステル (A)	含チツ素 複素環式 化合物 (B)	官能基 含有化合物 (C)	添加量 (%)	その他 添加剤 (%)	UL-94	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット値 (kg·cm/cm)	HDT (℃)	耐湿性
18	PET	メラミン・ シアヌレート	エポキシ樹脂 2%	10	-	V-2	1586	8.5	222	86
19	PET	メラミン・ シアヌレート	エポキシ樹脂 2%	20	-	V-1	1579	8.4	221	84
20	PET	メラミン・ シアヌレート	エポキシ樹脂 2%	30	-	V-0	1358	7.6	218	81
21	PET	リン酸 メラミン	酸無水物 2%	20	-	V-0	1461	8.2	217	77
22	PET系 共重合体	リン酸 メラミン	ビスオキサゾ リン 2%	20	-	V-0	1346	10.6	216	76
23	PET系 共重合体	メラミン・ シアヌレート	エポキシ樹脂 5%	10	リン系 難燃剤 10	V-0	1400	12.0	220	80
比較例 9	PET	-	-	0	-	HB	1592	8.5	222	87
10	PET	メラミン・ シアヌレート	-	20	-	HB	738	4.5	184	55
11	PET系 共重合体	メラミン・ シアヌレート	-	10	リン系 難燃剤 10	V-1	933	6.5	193	65

【0122】実施例 24

固有粘度が 0.85 で十分に乾燥したポリブチレンテレフタレート (PBT) に、製造例 4 でえられた難燃剤 (BC) (ただし縮合リン酸エステルは添加していない) 20%、酸化防止剤 (テトラキス・メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート・メタン) 0.5% をベント式 30mmφ 押出機で 250℃ にて熔融混練し、ペレット化した。このペレットを 140℃ にて 4 時間乾燥後、射出成形機 (型締め圧 50 トン) を用い、シリンダー温度 250℃、金型温度 80℃ で試験片を作製し、難燃性 (LOI; ASTM D2863)、引張強度 (ASTM D-638)、アイゾット値 (ASTM D-256、ノッチ付) を測定した。結果を表 5 に示す。

【0123】実施例 25

PBT を PBT/PET (重量比で 70/30) プレン

ド物に、難燃剤 (BC) を製造例 5 でえられたものにかえたほかは実施例 24 と同様にして試験片を作製し、測定した。結果を表 5 に示す。

【0124】比較例 12

実施例 24 で用いた製造例 4 でえられた難燃剤 (BC) を用いなかったほかは実施例 24 と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表 5 に示す。

【0125】比較例 13

官能基含有化合物 (C) で処理したメラミン・シアヌレートにかえて、官能基含有化合物で処理していないメラミン・シアヌレートを 20% 添加したほかは実施例 24 と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表 5 に示す。

【0126】

【表 5】

実施例 番 号	組 成				評 価 結 果		
	熱可塑性 ポリエステル (A)	添 加 剤			LOI (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット値 (kg・cm/cm)
		含チッ素複素 環式化合物 (B)	官能基 含有化合物 (C)	添加量 (%)			
24	PBT	メラミン・ シアヌレート	エポキシ樹脂 5%	20	25.6	548	6.8
25	PBT/PET	メラミン・ シアヌレート	酸無水物 2%	20	26.0	564	7.5
比較例 12	PBT	—	—	0	19.6	560	7.0
13	PBT	メラミン・ シアヌレート	—	20	24.8	310	2.1

## 【0127】

【発明の効果】本発明による難燃性ポリエステル樹脂組成物は、すぐれた難燃性を有し、かつ良好な電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性とともに、良好な機械的性質、耐熱性、耐湿性などを有する

成形品を与える。また、そのすぐれた特徴を活かして種々の用途に使用され、とくに非ハロゲンの難燃性ポリエステル樹脂組成物として電子・電気部品の用途に好ましく使用される。